

XP-002296539

(C) WPI / DERWENT

AN - 1986-215313 [08]

AP - JP19840265846 19841217; US19860875099 19860617; US19870016957 19870220;
JP19840265856 19841217; [Based on J61146768]

CPY - DENK

DC - L02 L03

DR - 2016-S

FS - CPI

IC - C04B35/58 ; C04B35/581

MC - L02-A04 L02-H02B2

PA - (DENK) TDK CORP

PN - JP61146768 A 19860704 DW198633 006pp

- US4672046 A 19870609 DW198725 000pp

- US4711861 A 19871208 DW198751 000pp

- JP7005371B B2 19950125 DW199508 C04B35/581 005pp

PR - JP19840265856 19841217; JP19840215971 19841015; JP19840265846 19841217;
JP19840265852 19841217; JP19840265853 19841217; JP19840265855 19841217

XA - C1986-092718

XIC - C04B-035/58 ; C04B-035/581

XR - 1986-165123 1986-215309 1986-215310

AB - J61146768 One or more sinter aid agents selected from cyanide, thiocyanide, carbide, silicofluoride, sulphide, phosphide, silicide, and intermetallic cpds. of calcium, barium, strontium and rare earth elements are added to aluminium nitride, and the mixt. is fired.

- Pref. the aid is added to the aluminium nitride in amt. of 0.01-10 wt.%, and these materials are mixed in the powered stat. Pref. the firing is carried out in a non-oxidative atmos. The sintered body has thermal conductivity higher than 80 W/mk, higher than 90% relative density and higher than 10 power 12 ohm.cm volumetric resistance.

- AAlN powder pref. has 0.1-10 microns (esp. 0.5-6 microns) mean particle size. The sinter-aid agent pref. has 0.1-44 microns (esp. 0.5-20 microns) mean particle size. The sinter-aid agent is pref. added in amt. of 0.01-10 wt.% (pref. 1-3 wt.%).

- USE/ADVANTAGE - Uniformly fired, compactly sintered body having high heat conductivity and high electric resistance is produced economically. It is produced easily by sintering the shaped body. Useful for electrical insulation substrate. (6pp Dwg.No.0/0)

AW - SULPHIDE PHOSPHIDE SILICIDE INTERMETALLIC COMPOUND BARIUM STRONTIUM RARE EARTH ELEMENT

AKW - SULPHIDE PHOSPHIDE SILICIDE INTERMETALLIC COMPOUND BARIUM STRONTIUM RARE EARTH ELEMENT

IW - MANUFACTURE SINTER ALUMINIUM NITRIDE WORKPIECE ADD SINTER AID CONSIST CALCIUM CYANIDE THIO CYANIDE SILICO FLUORIDE SULPHIDE

IKW - MANUFACTURE SINTER ALUMINIUM NITRIDE WORKPIECE ADD SINTER AID CONSIST CALCIUM CYANIDE THIO CYANIDE SILICO FLUORIDE SULPHIDE

NC - 003

OPD - 1984-10-15

ORD - 1986-07-04

PAW - (DENK) TDK CORP

TI - Mfg. sintered aluminium nitride workpiece - involves addn. of sintering aid consisting of calcium etc. cyanide, thio:cyanide silico:fluoride, or sulphide etc.

USAB- US4672046 Sintered Al nitride body used for an electrically insulating substrate body is prepd. by sintering Al nitride admixed with a sintering aid selected from nitrides and hydrides of Ca, Sr, and Ba, and mixts. of these. The materials are mixed as powders, the sintering aid making up 0.01-10, (1-3) wt.% of the Al nitride. The Al nitride pref. has an average particle size of 0.1-10 microns (0.5-6 micron)

and is low in O or O-free. Sintering aid pref. has a particle size in the range 0.1-44 micron (0.5-20 micron). Sintering takes place in a non-oxidising atmos., provided e.g. by inert gas or vacuum.

- ADVANTAGE - Body has high density, thermal conductivity, and electrical resistance and is uniform in sintering, while being inexpensive. (4pp)
- US4711861 Sintered body of Al nitride is made from Al nitride powder, pref. finely divided to ave. particle size of 0.1-10 (pref. 0.5-6) micro-m, and having low O content or being O free. Sintering aids are added to the powder in a proportion from 0.01-10 (pref. 1-3) wt.%. The aids can be selected from borides, carbides, nitrides or fluorides of Ca, Sr, Ba, and rare earth metals and may be used alone or as mixts. of two or more.
- Ave. particle size of the aids is pref. in the range 0.1-44 (partic. 0.5-29) micro-m. The mixt. of Al nitride and aids is compacted at room temp. and sintered under ambient pressure in a non-oxidising atmos..
- USE/ADVANTAGE - High quality, evenly sintered bodies have high density, good thermal conductivity and high dielectric strength, for use as electrical substrates for integrated circuits. (5pp)

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-146768

⑬ Int.Cl.⁴

C 04 B 35/58

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7158-4G

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月4日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法

⑯ 特 願 昭59-265856

⑰ 出 願 昭59(1984)12月17日

⑱ 発 明 者 沢 村 建 太 郎 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 山 口 雅 靖 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 石井 陽一

明 細 書

1. 発明の名称

窒化アルミニウム焼結体およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 窒化アルミニウムに、焼結助剤として、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよび希土類金属のシアン化物、チオシアン化物、炭化物、ケイフッ化物、硫化合物、リン化合物、ケイ化合物および金属間化合物の1種以上を添加して焼成してなることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

(2) 窒化アルミニウムおよび上記の焼結助剤が粉末の形で混合され、窒化アルミニウムに対して上記の焼結助剤が0.01~10重量%添加される特許請求の範囲第1項に記載の窒化アルミニウム焼結体。

(3) 焼成が非酸化性雰囲気中で行われる特許請求の範囲第1項または第2項のいずれかに

記載の窒化アルミニウム焼結体。

(4) 熱伝導率が80 W/mk以上である特許請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体。

(5) 相対密度が90%以上である特許請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体。

(6) 体積抵抗率が10¹² Ω cm以上である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかの記載の窒化アルミニウム焼結体。

(7) 窒化アルミニウムに、焼結助剤として、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよび希土類金属のシアン化物、チオシアン化物、炭化物、ケイフッ化物、硫化合物、リン化合物、ケイ化合物および金属間化合物の1種以上の粉末を添加して混合したのち、成形および非酸化性雰囲気中での焼成を行うことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

(8) 非酸化性雰囲気が窒素を含む特許請求の範囲第7項に記載の窒化アルミニウム焼結体

の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

I 発明の背景

技術分野

本発明は、窒化アルミニウム焼結体とその製造方法に関する。

先行技術とその問題点

従来、集積回路の絶縁基板材料としてアルミナの焼結体を使用されてきた。しかし、アルミナ基板では熱伝導率が悪く、熱膨張率がシリコンに比べて大きいため、大型のシリコンチップへの接着性が悪いなど欠点が多い。

これにかえて、酸化ベリリウムを用いると、熱伝導率はアルミナの10倍以上となるが、この物質は毒性があり、その上高価なことから供

(Al_2O_3) やイットリア (Y_2O_3) を添加して、常圧焼結あるいはホットプレスする方法、

AlN 粉末に酸化カルシウム (CaO)、酸化バリウム (BaO)、酸化ストロンチウム (SrO) を添加して常圧焼結する方法 (特願昭48-74188号)、

AlN 粉末に窒化ホウ素 (BN) を添加して非酸化性雰囲気中で常圧焼結あるいはホットプレスする方法 (特願昭58-32073号)、

AlN 粉末に、 CaO 、 BaO 、 SrO を含む化合物から選ばれた少なくとも1種の粉末を含有した混合粉末を添加し、非酸化性雰囲気中でホットプレスする方法 (特願昭59-50077号) 等が挙げられる。

これらのうち、酸化物を添加する方法では、熱伝導率の点で不十分である。

他方、 BN を添加する方法では、他と比較し

結の点で難がある。

また、 SiC 基板も開発されているが、焼結の際、ホットプレスを使用するため、コスト面で不利である上、誘電率が大きく、本来、 SiC が半導体であることから絶縁耐圧が小さいなどの問題がある。

そこで、熱伝導率が高く、抵抗も大きい窒化アルミニウム (AlN) を使用した AlN 焼結体が注目されてきている。このものは、さらに熱膨張率もシリコンの値に近く、誘電率も小さいという利点を有する。

ただし、このような利点をそのまま生かすには、 AlN 焼結体が緻密で、かつ酸素含有量の少ないことが要求される。

しかし、酸素含有量の少ない AlN 粉末単独では焼結性が良くないため、焼結助剤を用いる必要性が生じる。

これまで、この焼結助剤についていくつか提案がなされている。

例えば、 AlN 粉末に、酸化アルミニウム

で、高い熱伝導率を有する AlN 焼結体を与え、また緻密性の点でも他より良好であるとされる。

しかし、上記のように作製した従来の AlN 焼結体はいずれも焼きムラが生じやすく、表面にでる白い模様が目視で観測できるほどであり、また焼きムラによって電気抵抗率 (体積抵抗率) の値にバラツキが多くなる。

従って、このような点を改善するため、新たな焼結助剤を用いた AlN 焼結体の開発が望まれる。

II 発明の目的

本発明の目的は、焼きムラがなく、かつ緻密で熱伝導性および電気抵抗性が高く、電気絶縁用基板材料として好適な性能を有し、しかも成形焼結が容易で、安価な窒化アルミニウム焼結体とその製造方法を提供することにある。

III 発明の開示

このような目的は、下記の第1および第2の発明によって達成される。

すなわち、第1の発明は、窒化アルミニウムに、焼結助剤として、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよび希土類金属のシアン化物、チオシアン化物、炭化物、ケイフッ化物、硫化物、リン化物、ケイ化物および金属間化合物の1種以上を添加して焼成してなることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

また、第2の発明は、窒化アルミニウムに、焼結助剤として、カルシウム、バリウム、ストロンチウムおよび希土類金属のシアン化物、チオシアン化物、炭化物、ケイフッ化物、硫化物、リン化物、ケイ化物および金属間化合物の1種以上の粉末を添加して混合したのち、成形および非酸化性雰囲気中での焼成を行うことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法である。

ン化物（例えば、 $Y(CN)$ 等）、チオシアン化物、炭化物（例えば、 YC_2 、 LaC_2 、 CeC_2 等）、ケイフッ化物、硫化物（例えば、 Y_2S_3 、 La_2S_3 、 Ce_2S_3 、 Pr_2S_3 等）、リン化物（例えば、 YP 、 LuP 、 CeP 等）、ケイ化物（例えば、 YSi_2 、 $CeSi_2$ 、 $LaSi_2$ 等）；

Ca 、 Ba 、 Sr 、希土類金属の金属間化合物、特にアルミニウム化合物（例えば、 YAl_2 、 $LaAl_2$ 、 $CeAl_2$ 、 $PrAl_2$ 、 $SmAl_2$ 、 $NdAl_2$ 等）、その他の金属化合物（ YSb 、 YAs 、 YBi 、 Y_2Se_3 、 Y_2Te_3 等）；

である。

これらの化合物は、2種以上の化合物を用いることも可能である。

なお、これらと近似の化合物であるこれらの Mg 化合物では、本発明の効果は実現しない。

AlN 粉末は微粉化することが好ましく、平

IV 発明の具体的構成

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム(AlN)の粉末に、焼結助剤として次のようなものを添加する。

すなわち、 Ca 、 Ba 、 Sr のシアン化物（例えば、 $Ca(CN)_2$ 、 $Ba(CN)_2$ 、 $Sr(CN)_2$ ）、チオシアン化物（例えば、 $Ca(SCN)_2$ 、 $Ba(SCN)_2$ 、 $Sr(SCN)_2$ ）、炭化物（例えば、 CaC_2 、 BaC_2 、 SrC_2 ）、ケイフッ化物（例えば、 $CaSiF_6$ 、 $BaSiF_6$ 、 $SrSiF_6$ ）、硫化物（例えば、 CaS 、 BaS 、 SrS ）、リン化物（例えば、 Ca_3P_2 、 Ba_3P_2 、 Sr_3P_2 ）、ケイ化物（例えば、 $CaSi$ 、 $CaSi_2$ 、 $BaSi$ 、 $BaSi_2$ 、 $SrSi$ 、 $SrSi_2$ 等）；

希土類金属(Sc 、 Y 、 $La \sim Lu$)のシア

均粒子径が $0.1 \sim 10 \mu m$ 、特に $0.5 \sim 8 \mu m$ であることが好ましい。

焼結助剤の平均粒子径は、 $0.1 \sim 4.4 \mu m$ であることが好ましく、アルカリ土類金属ないし希土類金属の上記したような種々の化合物である場合は、特に $0.5 \sim 20 \mu m$ 、また、上記したような金属間化合物である場合は、特に $0.5 \sim 30 \mu m$ であることが好ましい。

そして、これらの焼結助剤の添加量は AlN に対して $0.01 \sim 10$ 重量%であり、特に $1 \sim 3$ 重量%であることが好ましい。

添加量が 0.01 重量%より少ないと緻密な焼結体を得られず、 10 重量%より多いと 0.01 重量%未満の場合と同様、常圧焼成では緻密な焼結体を得られないからである。

これらの焼結助剤は、従来の焼結助剤であるアルカリ土類金属の酸化物、イットリア等と異なり、酸素を含有しておらず、熱伝導性を阻害する酸素等の不純物が生成しにくいと考えられる。

A₂N焼結体は、通常A₂N粉末に上述の焼結助剤の粉末を添加混合して室温で加圧成形し、非酸化性雰囲気中で常圧焼結法によりこの成形体を焼結した後、放冷して得られる。

加圧成形の際の圧力は500～2000 kg/cm²程度である。

焼結時の非酸化性雰囲気としては、N₂、Ar、He等の不活性ガス、H₂、CO、各種炭化水素など、あるいはこれらの混合雰囲気、さらには真空等種々のものであってよい。

非酸化性雰囲気にするには、微粉化したA₂Nの表面の酸化を防止するためである。

この場合、非酸化性雰囲気としては、窒素を含むものが好ましく、窒素50%以上にて、必要に応じAr、He等の不活性ガス等が混入されてもよい。

雰囲気圧としては、大気圧でよく、通常、窒素気流中とする。

焼結時の温度は1800～1900℃、好ましくは1750～1800℃が有効である。

ものは、焼きムラがないため1%程度のバラツキしか生じない。

V 発明の具体的作用効果

本発明によれば、Ca、Ba、Srおよび希土類金属のシアン化物、チオシアン化物、炭化物、ケイフッ化物、窒化物、リン化物、ケイ化物およびその他の金属との金属間化合物の1種以上を焼結助剤に用いて、これを窒化アルミニウム粉末に0.01～10重量%添加して混合したのち成形体とし、この成形体を非酸化性雰囲気中で焼成しているため、焼きムラのない窒化アルミニウム焼結体を得られる。

また、緻密で熱伝導性および電気絶縁性が高く、しかも焼きムラがないため、接着性がよく、かつ電気抵抗率の値にバラツキがなく、集積回路に使用する電気絶縁用基板やその他の放熱基板の材料として好適な性能を有する。

さらに、製法も焼結の際常圧焼結法を適用しているため、容易で、コスト面でも有利であ

温度が1600℃より低い場合は、長時間焼成しても十分には緻密化せず、1900℃より高い場合は、A₂Nの揮散が認められ、また1800℃より高い場合は含有酸素がA₂N内に固溶しやすく、フォノン散乱の原因、すなわち熱伝導率低下の原因となるからである。

焼結時間は、普通0.5～2時間であり、特に、1750℃では、1時間程度であることが好ましい。

なお、焼結に際しては、100～300 kg/cm²程度の圧力を加えて、ホットプレス法を用いてもよい。

このようにして得られたA₂N焼結体は、焼きムラがなく、しかも室温でA₂Nの理論密度の90%以上の密度を有し、室温で、電気抵抗率が10¹²Ωcm以上、熱伝導率80W/mk以上である。また、熱膨張率は5×10⁻⁶程度である。

電気抵抗率は従来のA₂N焼結体では値に10～20%のバラツキが生じるが、本発明の

VI 発明の具体的実施例

以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明の効果をさらに詳細に説明する。

実施例

平均粒子径が3μmのA₂N粉末に、平均粒子径10μmの表1に示す焼結助剤の粉末を2重量%添加し混合した。次に、この混合物を室温で約1000 kg/cm²の圧力を加えて成形体とした。

その後、成形体をN₂気流中で1750℃まで昇温し、1750℃で1時間保持した後、放冷した。

このようにして、表1に示すA₂N焼結体(試料101～109および110)を作製した。

また、比較のために、焼結助剤に炭酸カルシウム(CaCO₃)を用い、これをA₂N粉末に対して0.1重量%、0.5重量%および

1.0重量%とした以外は試料101~109と同様に作製した。それぞれ順に、試料201、試料202および試料203とする。

焼結助剤にイットリア(Y_2O_3)を用い、AlN粉末に対して1.0重量%添加した以外は試料101~104と同様に作製したものを試料301とする。

さらに、AlNにBNを3重量%添加したものを試料401とする。

上記の試料101~109、110、201~203、301および401についての特性を表1に示す。

特性の測定は下記のとおりである。

(1) 密度および相対密度

実測密度と、その理論密度に対する相対値を求めた。

(2) 電気抵抗率およびそのバラツキ

30mmφ、2mm厚の試料の表裏面にAgペーストを焼きつけて電極とし、23℃、相対湿

度50%にて、10個の試料を測定し、その最大値と最小値との範囲を求めた。

(3) 熱伝導率

(2)の試料について、銀ペーストのついていない状態で室温にて測定した。

(4) 焼きムラ面積

白く析出した焼きムラ面積を算出した。

表 1

| 試料No. | 焼 結 助 剤 (添加量:重量%) | 密 度 (g/cm ³) | 相 対 密 度 (%) | 熱伝導率 (W/mK) | 電 気 抵 抗 率 の 値 の 範 囲 | 焼きムラの 面積 (%) |
|-----------|-------------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|------------------------|-----------------|
| 101 (本発明) | Ca(CN) ₂ (2) | 3.21 | 98.5 | 130 | 3 ~ 5×10 ² | 0 |
| 102 (本発明) | Ca(SCN) ₂ (2) | 3.21 | 98.5 | 120 | 0.9~3×10 ² | 0 |
| 103 (本発明) | CaC ₂ (2) | 3.23 | 99.1 | 140 | 2 ~ 5×10 ² | 0 |
| 104 (本発明) | CaSiF ₆ (2) | 3.26 | 100 | 120 | 6 ~ 9×10 ² | 0 |
| 105 (本発明) | CaS (2) | 3.22 | 98.8 | 120 | 2 ~ 6×10 ² | 0 |
| 106 (本発明) | Ca ₃ P ₂ (2) | 3.23 | 99.1 | 130 | 1 ~ 5×10 ² | 0 |
| 107 (本発明) | Ba(CN) ₂ (2) | 3.19 | 97.9 | 120 | 0.6~2×10 ² | 0 |
| 108 (本発明) | Y(CN) (2) | 3.25 | 99.7 | 150 | 1 ~ 3×10 ² | 0 |
| 109 (本発明) | YAl ₂ (2) | 3.26 | 100 | 130 | 5 ~ 8×10 ² | 0 |
| 110 (比較) | Mg(CN) ₂ (2) | 1.81 | 55.5 | — | — | — |
| 201 (比較) | CaCO ₃ (0.1) | 2.61 | 80 | — | — | — |
| 202 (比較) | CaCO ₃ (0.5) | 3.20 | 98.2 | 60 | 0.9~8×10 ² | 10 |
| 203 (比較) | CaCO ₃ (1.0) | 3.16 | 96.9 | 85 | 1 ~ 5×10 ² | 6 |
| 301 (比較) | Y ₂ O ₃ (1.0) | 3.26 | 100 | 100 | 0.2~6×10 ² | 30 |
| 401 (比較) | BN (3) | 2.35 | 72.1 | — | — | — |

表1より、本発明のA₂N焼結体は焼きムラが少なく、その結果、電気抵抗率の値のパラッキも少ないことがわかる。その上、緻密性、熱伝導性、電気抵抗性も良好で、電気絶縁基板材料として好適な性能を有することがわかる。

なお、試料201、401は密度が低く、実用上満足できる特性を示さなかった。

以上より、本発明の効果は明らかである。

なお、本発明のA₂N焼結体を、半導体パワーモジュールの電気絶縁基板に適用したところ、ヒートサイクルに対し、良好な耐性を示した。

また、このような効果は、本発明の各種助剤の単独ないし複合添加に際し、同等に実施した。

ただし、M₂化合物では、本発明の効果はえられなかった。